



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 49 097 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 B 63/00
H 01 M 6/14
H 01 M 10/40
C 25 D 21/00

⑳ Aktenzeichen: 100 49 097.2
㉔ Anmeldetag: 27. 9. 2000
㉕ Offenlegungstag: 25. 4. 2002

DE 100 49 097 A 1

㉑ Anmelder:
Chemetall GmbH, 60323 Frankfurt, DE

㉒ Vertreter:
Storch et al., Dr., 53840 Troisdorf

㉓ Erfinder:
Wietelmann, Ulrich, Dr., 61381 Friedrichsdorf, DE;
Schade, Klaus, 65205 Wiesbaden, DE; Lischka,
Uwe, 60437 Frankfurt, DE; Lischka, Uwe, 60437
Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

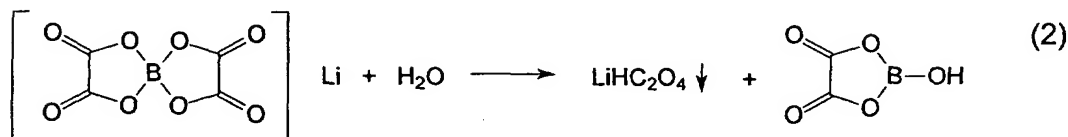
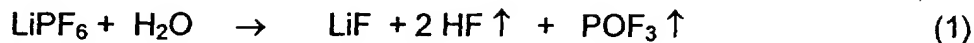
⑤④ Verfahren zur Trocknung von organischen Flüssigelektrolyten

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen aus einem organischen Flüssigelektrolyten, wobei der organische Flüssigelektrolyt mit einem oder mehreren unlöslichen Alkalimetallhydrid(en) in Kontakt gebracht wird und die dabei entstehenden unlöslichen Reaktionsnebenprodukte abgetrennt werden.

DE 100 49 097 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen aus organischen Flüssigelektrolyten.

- 5 [0002] Die heutzutage gängigen Lithiumbatterien (sowohl primäre wie sekundäre Batteriezellen) enthalten normalerweise wasserfreie, flüssige, ionenleitende Elektrolyte, in denen Leitsalze wie z. B. LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , Lithiumimide, Lithiummethide oder Lithiumchelatokomplexe wie z. B. Lithium-bis(oxalato)borat in gelöster Form vorliegen. Viele dieser Leitsalze zersetzen sich bei Anwesenheit protischer Verbindungen, wie z. B. Wasser mehr oder weniger schnell z. B. gemäß



- 20 [0003] Die bei der Hydrolyse von fluorhaltigen Leitsalzen gebildeten gasförmigen Produkte (HF , POF_3 u. a.) sind stark ätzend und schädlich für die sonstigen Batteriekomponenten, wie z. B. die Kathodenmaterialien. Beispielsweise führt HF zur Auflösung von Manganspinellen und stört die für eine lange Lebensdauer wichtige Deckschicht auf den Elektrodenmaterialien. Infolgedessen wird die Zyklenstabilität sekundärer Batterien beeinträchtigt. Auch Boratelektrolyte sind gegen Wasser empfindlich. In diesem Fall bilden sich z. T. unlösliche Hydrolyseprodukte, die die Funktionseigenschaften
- 25 beeinträchtigen. Es gibt zwar auch wasserinerte Leitsalze, wie z. B. LiClO_4 , jedoch sind in Anwesenheit von Wasser auch in diesem Falle negative Effekte zu erwarten, die hauptsächlich auf eine Störung der Deckschichtbildung und den Druckaufbau durch Reaktion mit der Anode gemäß



zurückzuführen sind.

[0004] Es ist deshalb notwendig, den Gehalt protischer Verunreinigungen auf ein Minimum ($\text{H}_2\text{O} < 20$ ppm, $\text{HF} < \text{ca. } 30$ ppm) zu reduzieren. Dafür sind eine Reihe von Verfahren entwickelt worden, die jedoch allesamt mit Nachteilen verbunden sind.

- 35 [0005] In der JP 208 7473 wird vorgeschlagen, Elektrolytlösungen mit einem Lösungsmittel zu mischen, das niedrigsiedende Azeotrope mit Wasser bildet, und das Wasser/Lösungsmittelazeotrop destillativ zu entfernen. Die Nachteile dieses Verfahrens sind die unerwünschten Verunreinigungen mit dem Schlepplösungsmittel sowie die Beschränkung auf hochsiedende Elektrolytlösungsmittel.

- [0006] In der US 5,395,486 und in der WO 2000038813 werden inerte fluoridierte Flüssigkeiten wie z. B. C_8F_{18} als Schlepper verwendet. Nachteil dieser Verfahren sind u. a. die damit verbundenen Emissionen von fluorhaltigen Stoffen.

- 40 [0007] Das in der JP 103 38653 vorgeschlagene Verfahren, die Trocknung von Elektrolytlösungen durch Durchblasen von trockenen Inertgasen zu bewerkstelligen, hat zum Nachteil, dass sehr teures (nachgereinigtes) Inertgas verwendet werden muss und starke Lösungsmittelverluste auftreten bzw. die ausgetragenen Lösungsmitteldämpfe aufwendig kondensiert und zurückgeführt werden müssen.

- 45 [0008] Ein anderes in der DE 198 27 631 und in ähnlicher Form in der JP 2000058119 beschriebenes Verfahren beruht auf der physikalischen Adsorption von Wasser und HF an speziell vorbehandeltem Aluminiumoxid. Nachteil des Adsorptionsverfahrens ist die aufwendige Vorbehandlung des Al-Oxids (Trocknung 4 Wochen im 400°C heißen Stickstoffstrom).

- [0009] Die DE 198 27 630 beschreibt ein Reinigungsverfahren für Batterieelektrolyte, das darin besteht, eine feststofffixierte Base zur chemischen Adsorption von protischen Verunreinigungen mit der Elektrolytlösung in Kontakt zu bringen und das feste Reinigungsmittel dann abzutrennen. Ungünstigerweise sind die aminhaltigen polymerfixierten Reinigungsmittel teuer und benötigen ebenfalls eine Vorbehandlung (z. B. viertägiges Vakuumtrocknen bei 100°C).

- 50 [0010] Schließlich sind Verfahren bekannt, Elektrolytlösungen mittels Alkalimetallen zu trocknen. So wird von F. P. Dousek et al. (Chem. Listy (1973), 67 (4) 427-32) vorgeschlagen, zunächst mit Molsieb vorzutrocknen und dann mittels flüssiger K/Na-Legierung die Endtrocknung vorzunehmen. In prinzipiell ähnlicher Weise wird in der JP 01122566 beschrieben, dass Elektrolytlösungen gereinigt werden, indem sie durch eine mit festen Alkalimetallen gefüllte Säule filtriert werden. Der Einsatz von Alkalimetallen in Kontakt mit relativ reaktionsfähigen Lösungsmitteln ist sicherheitstechnisch jedoch nicht unbedenklich. So ist es bekannt, dass beispielsweise Tetrahydrofuran durch Lithiummetall oberhalb ca. 100°C angegriffen wird. Auch die anderen Alkalimetalle können bei mäßig erhöhten Temperaturen außerordentlich heftig mit den in Lithiumbatterieelektrolyten verwendeten Lösungsmitteln reagieren.

- 60 [0011] Auch moderne Superkondensatoren können einen organischen Elektrolyten enthalten, bei dem es sich in der Regel um die Lösung eines Ammoniumsalzes in einem aprotischen Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie z. B. Acetonitril oder γ -Butyrolacton, handelt. Die Ammoniumsalze weisen in der Regel perfluorierte Anionen wie PF_6^- oder BF_4^- auf. Diese sind elektrochemisch stabil, wenig nucleophil und werden nicht in die aktiven Elektrodenmassen eingelagert.

- 65 [0012] Auch dieser Elektrolyttyp muss einen niedrigen Wassergehalt (< 20 ppm) aufweisen. Um dies zu bewerkstelligen, wird in der JP 11054378 und in der JP 11008163 vorgeschlagen, Adsorbentien auf Basis anorganischer Oxide, z. B. Aluminosilikate, dem Elektrolyten beizufügen. Diese Adsorbentien vermögen den Wassergehalt zu senken und verbes-

sern somit die Zuverlässigkeit, Sicherheit und Stromcharakteristik.

[0013] Die Nachteile dieses Verfahrens liegen zum einen in der nötigen Vorbehandlung der Adsorptionsmittel und zum anderen darin, dass Adsorptionsmittel im fertigen Kondensator verbleibt, so dass die spezifische Speicherkapazität reduziert wird.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein Verfahren zur Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen aus organischen Flüssigelektrolyten zu schaffen. Unter organischen Flüssigelektrolyten werden Lösungen, welche Lithium- und/oder Ammoniumsalzen mit elektrochemisch beständigen Anionen in aprotischen, polaren, organischen Lösungsmitteln enthalten, verstanden.

[0015] Dieses Verfahren soll

- allgemein anwendbar sein,
- nicht zu zusätzlichen Kontaminationen führen,
- kommerziell verfügbare, nicht weiter zu konditionierende Trockenmittel verwenden,
- sicherheitstechnisch unbedenklich sein und
- zu Produktlösungen mit Wassergehalten bis hinunter zu < 20 ppm führen.

[0016] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen aus einem organischen Flüssigelektrolyten, wobei der organischen Flüssigelektrolyt mit einem oder mehreren unlöslichen Alkalimetallhydrid(en) in Kontakt gebracht wird und die dabei entstehenden unlöslichen Reaktionsnebenprodukte abgetrennt werden. Unter Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen ist dabei die teilweise Entfernung bis zur vollständigen Entfernung zu verstehen.

[0017] Insbesondere die als bevorzugte Trockenmittel verwendeten binären Hydride des Lithiums (LiH) und Natriums (NaH) sind in Großmengen relativ preiswert und in reiner Form verfügbar. Obwohl sie in den für Lithiumbatterien verwendeten aprotischen Lösungsmitteln völlig unlöslich sind, wurde gefunden, dass LiH, NaH und die anderen Alkalimetallhydride KH, RbH und CsH im Hinblick auf den Trocknungsvorgang schnell wirksam sind und sehr niedrige Restgehalte an protischen Verunreinigungen erzielt werden können. Zudem wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäß verwendeten hydridischen Trockenmittel im Hinblick auf die Sicherheit wesentlich vorteilhafter sind als die Alkalimetalle selbst. In DSC-Messungen (differential scanning calorimetry, durchgeführt in einer RADEX-Apparatur der Firma Systag/Schweiz) an Mischungen von jeweils LiH oder Li-Metall und Lithium-bis(oxalato)boratlösungen sowie LiClO₄- und LiPF₆-Lösungen wurde festgestellt, dass der Beginn der gefährlichen, stark exothermen Zersetzungsreaktion, ausgedrückt als sogenannte ONSET-Temperatur (T_{ONSET}) im Falle der Hydride signifikant höher liegt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Thermische Zersetzung von Elektrolyten im Kontakt mit LiH und Li-Metall (Radex-Experimente)

EC = Ethylencarbonat, DMC = Dimethylcarbonat, PC = Propylencarbonat, DME = 1,2-Dimethoxyethan, LOB = Lithium-bis(oxalato)borat

Elektrolyt	Leitsalz-Konz. (Gew. %)	Li-Metall		LiH	
		T _{ONSET}	T _{Max}	T _{ONSET}	T _{Max}
LiPF ₆ /EC-DMC	11	145	160	230	(240) ¹⁾
LiClO ₄ /PC-DME	6	160	165	255	265
LOB/EC-DMC	10,5	180	220	240	./. ¹⁾

¹⁾ T_{Max} nicht oder nur schwierig festzustellen, da Probengefäße geöffnet haben

T_{ONSET} = Beginn des ersten Exotherms (°C)

T_{Max} = Maximum des Exotherms (°C)

[0018] Aus den Vergleichsdaten ist ersichtlich, dass die Hydride eine hohe Arbeitssicherheit gewährleisten, was gerade bei Produktionen im größeren Maßstab extrem wichtig ist.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf alle organischen Flüssigelektrolyte anwendbar, also beispielsweise Lösungen von

Fluoriden, wie	MPF ₆ , MAsF ₆ MBF ₄
Perchloraten	MCl ₄
Lithiumjodid	LiJ
Triflaten	MSO ₃ R _F
Imiden	MN(SO ₂ R _F) ₂
Methiden	M[C(SO ₂ R _F) ₃]
Chelatoboraten	M[L ₂ B]
Chelatophosphaten	M[L ₃ P]

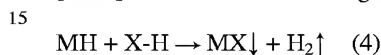
[0020] mit M = Li oder NR₄ (R = H oder Alkyl mit 1–10 C-Atomen, auch cyclisch)

R_F = perfluorierter Alkylrest mit 1–10 C-Atomen, auch cyclisch)

L = zweizähniger Ligand mit zwei O-Atomen wie z. B. Oxalat, Catechol, Salicylat, auch teilweise oder gänzlich fluoriert

- 5 in aprotischen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie
Carbonaten, z. B. Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Ethylmethylcarbonat,
Nitrilen, z. B. Acetonitril, Adipinsäuredinitril, Glutarsäuredinitril
Lactonen, z. B. γ -Butyrolacton,
Amiden, z. B. Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon,
10 Ethern, z. B. Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran,
1,2-Dimethoxyethan (Monoglyme), 1,3-Dioxolan
Acetale, z. B. 1,1-Diethoxymethan
Schwefelverbindungen, z. B. Dimethylsulfoxid, Sulfolan sowie Mischungen daraus.

[0021] Das Alkalimetall reagiert energisch und irreversibel mit protonenaktiven Substanzen gemäß:



X = HO, Halogen, RCOO, RO u. ä.

R = Alkyl

- 20 [0022] Damit die mit Gasentwicklung verbundene Reaktion (4) nicht zu heftig erfolgt, wird das Hydrid bevorzugt portionsweise zum Flüssigelektrolyten zugegeben. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung soll der Gehalt an protonenaktiven Substanzen, z. B. Wasser, eine bestimmte Obergrenze von 0,6 mmol/g aktive H-Konzentration, z. B. 1% Wasser, nicht überschreiten. Stärker verunreinigte Flüssigelektrolyte können zwar auch unter Einhaltung der dem Fachmann geläufigen Sicherheitsvorkehrungen getrocknet werden; jedoch empfiehlt es sich, für diese Fälle zunächst ein anderes Trocknungsverfahren anzuwenden und nur die Endtrocknung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durchzuführen.

25 [0023] Das erfindungsgemäße Trocknungsverfahren kann, wie nachstehend beispielhaft beschrieben, durchgeführt werden.

- [0024] Der feuchte und gegebenenfalls mit anderen protonenaktiven Substanzen verunreinigte Flüssigelektrolyt wird bevorzugt unter Rühren portionsweise mit einem Alkalimetallhydrid versetzt. Dieser Vorgang erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen –0 und 150°C, besonders bevorzugt 0 bis 90°C. Der Trocknungsvorgang kann durch Messung des entwickelten Gasvolumens leicht verfolgt werden. In manchen Fällen (hauptsächlich bei der Anwesenheit signifikanter Säuremengen, z. B. 0,1 mmol/g HCl) ist die Gasentwicklung recht heftig und es tritt Schäumen auf. Dann ist Kühlung erforderlich. In den sonstigen Fällen ist die Reaktion kaum merklich exotherm. Je nach Aktivität des Trocknungsmittels ist eine Nachreaktionsphase bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur (bis 90°C, manchmal bis 120°C) zur Vervollständigung der Trocknung notwendig.

- 30 [0025] Die aufzuwendende Menge des Trocknungsmittels bemisst sich zum einen an der "Aktivität" des eingesetzten Metallhydrids und zum anderen an der Konzentration der protonenaktiven Verunreinigung – im allgemeinen Wasser. Der Wassergehalt wird normalerweise durch Karl Fischer-Titration bestimmt. Die aufgewendete Trockenmittelmenge ist bevorzugt so bemessen, dass sie mindestens der per Karl Fischer-Titration (oder einer alternativen Wasserbestimmung) bestimmten Wassermenge entspricht. Um die Reaktionszeiten abzukürzen, kann das Trockenmittel bevorzugt im stöchiometrischen Überschuss (z. B. 2 bis 100-fach) eingesetzt werden. Der im jeweiligen Fall einzusetzende Überschuss ergibt sich aus der Aktivität des Hydrids und der genauen Ausführung der Trocknungsoperation. Dabei hängt das Trocknungsvermögen von der "aktiven Oberfläche" des Metallhydrids ab, d. h. die Wirkung ist um so besser, je feiner der Verteilungsgrad des Metallhydrides ist. Außerdem ist die Trocknungsfähigkeit des Metallhydrides von der Art der Vorbehandlung abhängig.

- 40 [0026] Je "frischer" ein Metallhydrid ist, desto aktiver ist es im allgemeinen. Metallhydride, die Kontakt mit Luft oder Feuchtigkeit hatten, sind "passiviert" und müssen im allgemeinen aktiviert werden. Dies kann durch Aufmahlen unter Inertgasatmosphäre erfolgen. Dieser Vorgang kann räumlich getrennt oder in situ, d. h. während der Elektrolyttrocknung stattfinden.

- 50 [0027] Es wurde gefunden, dass die im Handel befindlichen Hydridqualitäten aktiv genug sind, um binnen einiger Stunden einen Elektrolyten auf Wassergehalte < 20 ppm zu trocknen. Zur Unterstützung des Trocknungsvorgangs wird bevorzugt intensiv gerührt, im Labormaßstab z. B. mit einem schnelllaufenden Propellerrührwerk. Die Trocknung kann auch dergestalt durchgeführt werden, dass der Flüssigelektrolyt über ein Festbett, welches das Metallhydrid enthält, läuft (z. B. eine Säule).

[0028] Nach Beendigung der Trocknungsoperation müssen Reste des Trocknungsmittels sowie unlösliche Reaktionsprodukte abgetrennt werden. Es wurde gefunden, dass das gem. (4) entstehende Alkalimetallhydroxid in den oben aufgeführten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen völlig unlöslich ist. Demzufolge können die störenden Reaktionsnebenprodukte durch eine einfache fest/flüssig-Trennoperation wie Filtration oder Zentrifugation abgetrennt werden.

- 60 [0029] Die auf diese Art und Weise hergestellten klaren Lösungen besitzen extrem niedrige Wassergehalte (und ebenso niedrige Gehalte an anderen protonenaktiven Substanzen). Sie können ohne weitere Behandlung als Elektrolyte für galvanische Zellen, bevorzugt Lithiumbatterien, oder elektrolytische Doppelschichtkondensatoren (Superkondensatoren) verwendet werden.

[0030] Der Gegenstand der Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

65

Trocknung diverser Elektrolytlösungen

[0031] Verschiedene, in Tabelle 2 angegebene Elektrolytlösungen, wurden unter verschiedenen Trocknungsbedingungen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens getrocknet. Der allgemeine experimentelle Aufbau sah wie folgt aus: In einem inertisierten Mehrhalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Feststoffzugabevorrichtung und Thermoelement wurde die jeweilige rohe Elektrolytlösung vorgelegt. Mittels einer Plastikspritze wurde eine Probe entnommen, die per Karl Fischer-Titration auf ihren Wassergehalt geprüft wurde.

[0032] Dann wurde die in Tabelle 2 spezifizierte Menge an LiH zugegeben und unter den ebenfalls in Tab. 2 angegebenen Bedingungen gerührt. Nach den angegebenen Trocknungszeiten wurden wiederum Proben entnommen, mittels Spritzenvorsatzfiltern (z. B. Minisart SRP, 0,45 µm Porengröße von Firma Sartorius) klarfiltriert und von neuem auf ihren Wassergehalt untersucht.

[0033] Die getrockneten Lösungen wurden anschließend über Glasfilterfritten klarfiltriert.

Tabelle 2

Trocknungsbedingungen verschiedener Elektrolyte

Beisp.	Elektrolyt lösung	H ₂ O- Gehalt (ppm)	Menge (g)	LiH-Menge (g)	Trocknungs- temperatur (°C)	Trocknungs- zeit (hrs)	H ₂ O- Gehalt (ppm)
1	LiClO ₄ /PC-DME	870	150	0,8	Raumtemp.	2,5	265
2	"	"	"	"	"	15	15
3	LiClO ₄ /PC-DME	340	8000	3,4	70	2	100
4	"	340	8000	4,7	70	5	10
5	LOB/PC-DME	340	1010	4,8	40	24	55
6	LOB/EC-DMC	120	2600	15,4	70	24	< 20

[0034] Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, hängt der Trocknungsgrad von den jeweils gewählten Bedingungen ab. Um zu Restwassergehalten von < 20 ppm zu gelangen, sind in den beschriebenen Beispielen Trocknungszeiten von 5 bis 24 Stunden notwendig.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen aus einem organischen Flüssig-elektrolyten, **dadurch gekennzeichnet**, dass der organische Flüssigelektrolyt mit einem oder mehreren unlöslichen Alkalimetallhydrid(en) in Kontakt gebracht wird und die dabei entstehenden unlöslichen Reaktionsnebenprodukte abgetrennt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalimetallhydrid LiH und/oder NaH eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalimetallhydrid allein LiH eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an protischen Verbindungen in dem zu trocknenden Flüssigelektrolyten < 0,6 mmol/g beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur -20 bis 150°C beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur 0 bis 90°C beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Metallhydrid mindestens der stöchiometrischen Menge protischer Verunreinigungen entspricht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Metallhydrid der 2 bis 100-fachen stöchiometrischen Menge protischer Verunreinigungen entspricht.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhydrid durch Aufmahlen unter Inertgasatmosphäre aktiviert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssigelektrolyt mit dem Metallhydrid gerührt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssigelektrolyt über ein Festbett, welches das Metallhydrid enthält, läuft.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die unlöslichen Reaktionsnebenprodukte durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt werden.
13. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 12 getrockneten organischen Flüssigelektrolyten für galvanische Zellen oder Superkondensatoren.

14. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 12 getrockneten organischen Flüssigelektrolyten für Lithium-batterien.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DERWENT-ACC-NO: 2002-362572**DERWENT-WEEK:** 200644*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Removal of water and other protic impurities from organic liquid electrolyte, e.g. for galvanic cell, supercapacitor or lithium battery, involves contacting with insoluble alkali metal hydride and separating insoluble product

INVENTOR: LISCHKA U; SCHADE K ; WIETELMANN U

PATENT-ASSIGNEE: CHEMETALL GMBH[CHEMN] , LISCHKA U
[LISCI] , SCHADE K[SCHAI] , WIETELMANN U
[WIETI]

PRIORITY-DATA: 2000DE-1049097 (September 27, 2000)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 0228500 A1	April 11, 2002	DE
DE 10049097 A1	April 25, 2002	DE
AU 200214984 A	April 15, 2002	EN
EP 1330299 A1	July 30, 2003	DE
KR 2003039376 A	May 17, 2003	KO
JP 2004511068 W	April 8, 2004	JA
CN 1476343 A	February 18, 2004	ZH
US 20040096746 A1	May 20, 2004	EN
DE 10049097 B4	August 26, 2004	DE
US 20060138056 A1	June 29, 2006	EN
TW 232126 B1	May 11, 2005	ZH

DESIGNATED-STATES: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY
 BZ CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE
 ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN
 IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT
 LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ
 PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL T J TM
 TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW AT
 BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM
 GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT
 SD SE SL SZ TR TZ UG ZW AL AT BE CH
 CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT
 LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO2002028500A1	N/A	2001WO- EP10924	September 21, 2001
DE 10049097A1	N/A	2000DE- 1049097	September 27, 2000
DE 10049097B4	N/A	2000DE- 1049097	September 27, 2000
TW 232126B1	N/A	2001TW- 122346	September 10, 2001
CN 1476343A	N/A	2001CN- 819528	September 21, 2001
EP 1330299A1	N/A	2001EP- 983490	September 21, 2001
EP 1330299A1	N/A	2001WO- EP10924	September 21, 2001
JP2004511068W	N/A	2001WO- EP10924	September 21, 2001
US20040096746A1	N/A	2001WO- EP10924	September 21, 2001
AU 200214984A	N/A	2002AU- 014984	September 21, 2001
JP2004511068W	N/A	2002JP- 532321	September 21, 2001

KR2003039376A	N/A	2003KR- 704375	March 26, 2003
US20040096746A1	N/A	2003US- 381126	June 13, 2003
US20060138056A1	Based on	2006US- 355828	February 16, 2006

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C02F1/52 20060101
CIPS	B01D15/00 20060101
CIPS	B01J20/04 20060101
CIPS	H01G9/02 20060101
CIPS	H01G9/038 20060101
CIPS	H01M10/40 20060101
CIPS	H01M6/16 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 0228500 A1**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Removal of water and other protic impurities from an organic liquid electrolyte (I) comprises bringing (I) into contact with insoluble alkali metal hydride(s) (II) and separating the resultant insoluble reaction products.

USE - The dried organic liquid electrolytes are used for galvanic cells or supercapacitors or for lithium batteries (all claimed).

ADVANTAGE - Many conductive salts used in lithium batteries decompose in the presence of protic compounds, e. g. water, and some form very corrosive gases (e.g. hydrogen fluoride and phosphoryl fluoride) that attack

cathode materials or insoluble products that impair the cycle stability of secondary batteries. The present method of minimizing the content of protic compounds avoids various drawbacks associated with existing methods. It is generally applicable; does not cause further contamination; uses commercially available desiccants; and avoids safety hazards. It gives product solutions with water contents down to less than 20 ppm.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

INORGANIC CHEMISTRY

Preferred Hydrides: (II) is sodium hydride (NaH) and/or especially lithium hydride (LiH).

Preferred Process: The content of protic impurities in (I) is less than 0.6 mmole/g. Treatment is carried out at -20 to 150, preferably 0 to 90degreesC, using at least the stoichiometric amount, preferably 2-100 times the stoichiometric amount, of (II) with respect to protic impurities. (II) is activated by milling under an inert gas atmosphere. Either (I) is stirred with (II) or (I) is passed over a stationary bed containing (II). The insoluble reaction products are removed by filtration or centrifugation.

SPECIFIC COMPOUNDS

Specific examples of the alkali metal hydrides are lithium hydride and sodium hydride.

An electrolyte of lithium perchlorate (LiClO₄) in propylene carbonate/1,2-dimethoxyethane contained 870 ppm water. 150 g electrolyte were treated with 0.8 g lithium hydride and dried at room temperature. This reduced the water content to 265 ppm after 2.5 hours and 15 ppm after 15 hours.

TITLE-TERMS: REMOVE WATER PROTIC IMPURE ORGANIC LIQUID
ELECTROLYTIC GALVANIC CELL LITHIUM BATTERY
CONTACT INSOLUBLE ALKALI METAL HYDRIDE
SEPARATE PRODUCT

DERWENT-CLASS: L03 V01 X16

CPI-CODES: L03-E01C4;

EPI-CODES: V01-B01B3; V01-B01D5;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-102730

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2002-283339